

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-47355

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)5月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00		B 8808-2H		
		E 8808-2H		
C 0 9 D 11/00	P S Z			

発明の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-72467	(71) 出願人	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	昭和61年(1986)4月1日	(72) 発明者	桑原 厚司 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開昭62-231787	(72) 発明者	半田 信義 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	昭和62年(1987)10月12日	(72) 発明者	増田 豊 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(74) 代理人	弁理士 齊藤 武彦
		審査官	伊藤 昌哉

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリント方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インク成分として、顔料および水溶性もしくは水分散性のポリエステルまたはポリアミド成分を含有するインクを用いると共に該ポリエステルまたはポリアミド成分を架橋せしめる架橋剤をインク中または被記録材中に配合し、被記録材上で架橋させることを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項2】 インク成分として、顔料および水溶性もしくは水分散性でアニオン性のポリエステルまたはポリアミド成分を含有するインクを用いると共に該ポリエステルまたはポリアミド成分を架橋せしめる架橋剤をインク中または金属塩または／およびカチオン性化合物で前処理されている被記録材中に配合し、被記録材上で架橋させることを特徴とするインクジェットプリント方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、滲み防止効果に優れ、シャープな図柄および均一性に優れた色柄が得られ、かつ染色堅牢度に優れたインクジェットプリント方法に関するものである。

40 (従来の技術)

近年カラーインクジェットプリントの技術の進展にともない、例えば特開昭54-18975に示されるように、これを布帛の捺染に利用しようとするのが試みられている。しかし布帛に利用しようすると、紙に印字する場合にくらべ、色が薄く見えたり、にじみが大きいという問題が生ずる。また染色対象となる布帛の種類は非常に多種多様である。これらが原因し、効果の大きい共通したにじみ防止手段は未だ開発されているとはいえない状態にある。

50 紙に対してのにじみ防止手段についてはすでに数多く提

案されており、例えば特開昭57-36692においては塩基性ラテックスポリマ、特開昭59-96988、同59-106989などにおいては多価金属塩、特開昭59-95186においてはポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子を用いる方法が提案されている。

布帛についても例えばUSP4,330,293においてはインクに合成ポリカルボン酸、布帛にアルカリ性物質を付与することが提案されている。

本発明者らの検討によればポリエステル繊維などの疎水性繊維構造物は特ににじみが大きく、にじみ防止効果が発揮しにくいこと、染料として水に微分散された分散染料インクを用いるためポリカルボン酸などを添加すると分散が破壊されること、アルカリ物質の前処理では繊維が劣化するなどの問題を有していることが判明している。

また、2種類以上の繊維素材からなる繊維構造物を染色する場合、染色性の違いから複数の染料を用いたり、均一に染まるようにするための調査は難かしく工程が煩雑である。この問題解決や、難染性繊維素材に着色する方法として、顔料をバインダーによつて繊維構造物に固着する方法がある。このような顔料を利用したインクジェット用インクとしてはラテックスをバインダーとしたものがある(特公昭60-32663)。これは紙に対して高濃度で耐水性、耐光性を有するが、布帛に適用した場合、紙に比べ構造が荒いため滲みが大きく、従来の捺染に対比できるシャープな図柄を得ることは困難である。また衣料用に使用する場合、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性、耐摩擦性、耐光性、風合いなどの染色堅牢度に高度な性能が要求されるが、従来技術ではこれらを満足させることは困難である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、前記した如き従来技術の問題点を解決することにある。特に顔料によるインクジェットプリントに際し、滲み防止性に優れシャープな図柄、および均一性にすぐれた色柄が得られるインクジェットプリント方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、染色堅牢度、耐久性に優れ、かつ風合い変化が少ないインクジェットプリント方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明のインクジェットプリント方法は、インク成分として、顔料および水溶性ポリエステルもしくは水分散性のポリエステルまたはポリアミド成分を含有するインクを用いると共に該ポリエステルまたはポリアミド成分を架橋せしめる架橋剤をインク中または被記録材中に配合し、被記録材上で架橋させることを特徴とする。

水溶性または水分散性ポリエステルまたはポリアミドがアニオン性であり、被記録材が金属塩または／およびカチオン性化合物で前処理されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項のインクジェットプリント方法。

顔料捺染用バインダーとしては通常アクリル系ポリマーや、合成ゴムラテックスが主に用いられているが、本発明においては通常は風合い硬化剤として用いられる水溶性あるいは水分散性ポリエステル類を使用し、これを架橋剤で架橋することにより高度な耐久性を有する皮膜を形成し、染色堅牢度に優れたプリント品を得るものである。さらに風合いが硬い樹脂を用いた場合においても、インクジェットによるドット状のバインダー付与のために風合い硬化が著しく小さいことを見出したものである。また、アニオン性のバインダーを使用し、被記録材を金属塩または／およびカチオン性化合物で前処理することにより、上記効果に加え滲み防止の点にも優れた方法であることを見出したものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

15 本発明は、紙、フィルム、プラスチック、繊維構造物、金属等の被記録材に図柄形成を行なう方法に関するものである。被記録材料としては、本発明で用いる水溶性もしくは水分散性のポリエステルまたはポリアミドが優れた接着性を有するので、従来のようにその種類が限定されるものではないが、特に繊維構造物に対して本発明の効果が最も顕著に発揮される。

20 繊維構造物とは繊維によつて構成される任意構造のものであり、編物、織物、不織布のほか糸も含まれる。繊維構造物の素材は特に限定されるものではなく、天然繊維、再生繊維、合成繊維の単独あるいは複合品のいづれも用いるが、単一染料では染色が困難な複合素材や難染性繊維素材からなる繊維構造物に対し本発明方法はより有効である。

本発明でいう顔料とは、無機顔料、有機顔料であり、インク成分として用いる適宜の顔料を用いることができる。例えばカラーインデックスに記載されている顔料の中から適宜用いることができる。これら顔料のなかから使用目的において単独あるいは複数を液媒体中に分散させて使用する。市販の顔料リキッドには過剰の分散剤、35 活性剤等が含まれているものがあるが、これらは滲み、吐出安定性に悪影響をおよぼす場合が多いため、これら添加物の含有量が極力少ないものが好ましい。また顔料のほか染料成分も含むことができる。

本発明で用いる水溶性もしくは水分散性ポリエステルは当業者に周知であり、通常親水性基を含有するポリエステルが用いられる。その例は特公昭47-40873、特公昭50-121336などに記載されており、通常酸成分としてジカルボン酸、アルコール成分としてジオールを主成分として、第3成分として-SO₃Mを含有する二官能性単量体を併用して重縮合することによつて合成される。また、45 カルボキシル基又は水酸基を持つ多官能性単量体成分により、分子中に分岐を導入して親水性を付与しても良い。-SO₃M含有二官能性単量体の官能基としては、エステル形成性官能基即ちカルボキシル基(又はその誘導体)又は水酸基が好ましい。好ましい-SO₃M含有二官能

性単量体は、スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホフタル酸又は4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸のナトリウム塩等である。特に好ましい単量体は、5-ソジウムスルホイソフタル酸又はその誘導体、例えばリジウムスルホジメチルイソフタレートである。上記における第3成分の-SO₃M含有二官能性単量体の量は、全単量体成分の2~25モル%、特に3~15モル%、となるような割合で含まれていることが望ましい。尚過剰の-SO₃M基を含有すると架橋後も水溶性であるおそれが好ましくない。

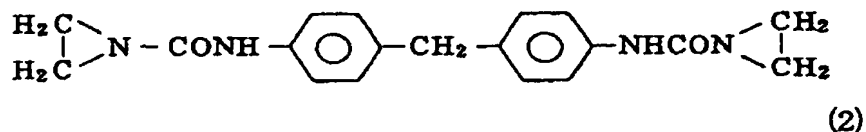
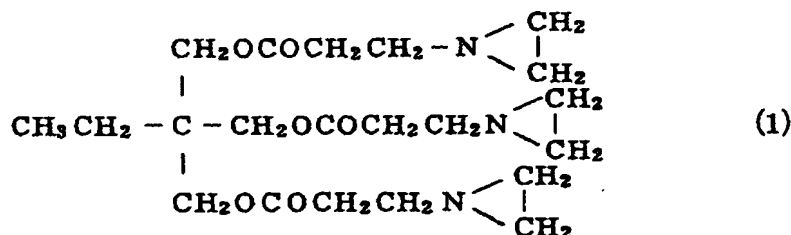
水溶性もしくは水分散性ポリエステルのカルボキシル残基は、樹脂1Kgあたり0.01~0.5モルの範囲が好ましい。これは、水溶性もしくは水分散性ポリエステルを架橋剤によって架橋する際に重量な意義をもつものであり、特に0.02~0.2モルの範囲が好ましい。

本発明で用いる水溶性もしくは水分散性ポリアミドも周知である。例えば、ポリヘキサメチレンアジパミド等の通常のポリアミドに、5-ソジウムスルホイソフタレートなどの親水性単量体成分を適宜共重合させたものや、α-ジメチルアミノ-ε-カプロラクタムなどの単量体成分を共重合させたポリアミドである。

本発明でいう架橋剤とは、水溶性もしくは水分散性ポリエステルまたはポリアミドと反応し得る官能基を2個以上持つ化合物である。これらの官能基の具体例としては

エポキシ基、アルコキシ基、アルコキシメチル基、アジリジン基、イソシアネート基、アミド基などがある。なかでもエポキシ化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物、ブロック化イソシアネート化合物、アミノプラスト樹脂が好ましい。エポキシ化合物とは、グリシジル基によって代表されるエポキシ基を少なくとも2個分子中に含む化合物であり、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル類（エチレングリコール鎖1~30）、プロピレングリコールジグリシジルエーテル類（プロピレングリコール鎖1~15）、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、コハク酸、アジピン酸のジグリシジルエステル、グリシジジメチルヒダントイン、フルフリルグリシジルエーテル等があげられる。特に好ましいエポキシ化合物はソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

アジリジン化合物としては、分子中に少なくとも2個のエチレンイミンの誘導体を含むものであり、具体的には次のようなものがあげられるが、これに限定されるものではない。

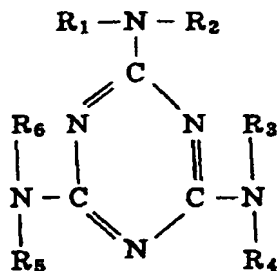


本発明では、水溶性のアジリジン化合物の使用が好ましい。

イソシアネート化合物は、分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有するものであり、具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどがあげられる。またブロック化イソシアネート化合物とはイソシアネート基の反応性を低下させるために、フェノール、アルコール、オキシム、ラクタム、酸性亜硫酸ナトリウム、活性

メチレン化合物などでイソシアネート基を安定させたイソシアネート化合物のことである。

アミノプラスト樹脂とは、アミノ基を含む化合物とアルデヒドの縮合物のことであり、メラミン、尿素、アニリンなどのホルムアルデヒド付加物が好ましく用いられる。さらにこれら化合物のメチロール化物、アルコキシ化物、アルコキシメチル化物、アミド化物、それらの初期縮合物も含まれる。特に好ましくは、次の一般式で示されるメラミンの誘導体である。



(3)

ただし式中 $R_1 \sim R_6$: -H (ただし、すべてがHであるものは除く)

-OC_nH_{2n+1} (n = 1 ~ 16)

-CH₂OC_nH_{2n+1} (n = 1 ~ 16)

-CH₂OH

-CH₂CH₂OH

-CONH₂

-CONHCH₂OH

本発明でいう架橋反応とは、水溶性もしくは水分散性ポリエステルまたはポリアミドからなるバインダー成分と、2個以上官能基を有する化合物が反応し、3次元的な網目構造をとることである。架橋反応によりバインダー成分の性質は変化するが、本発明においては水溶性もしくは水分散性のバインダーが水不溶化するに十分な架橋を行なう必要がある。しかし過度の架橋は風合いの効果につながるので使用する架橋剤の量はこれら条件を満足するように決定すべきである。また、バインダーの水溶性が大きすぎたり、反応基が少なすぎたりすると架橋を行なつてもなお水に溶解することもありうるのでバインダーの選択等では注意を要する。

各成分濃度は、水を主媒体とし以下の範囲が好ましい。顔料成分は、インクの全量に対して0.01~50wt%、好ましくは0.05~30wt%の範囲が良い。

水溶性もしくは水分散性のポリエステルまたはポリアミドからなるバインダー成分は1~40wt%、より好ましくは5~20wt%の範囲である。

架橋剤成分は、インクに添加する場合はバインダー量に対して0.1~40wt%、好ましくは0.5~20wt%の範囲が望ましい。被記録材上に付与する場合は付与するバインダー量に対して0.1~50wt%、好ましくは0.5~25wt%の範囲が望ましい。架橋剤の付与方法は特に限定されるものではなく、浸漬法、パッド法、コーティング法、スプレー法、インクジェット法などにより付与される。

さらに、架橋反応を促進させる触媒をインク中あるいは被記録材上に付与しても良い。好ましくはインクの安定性の点から被記録材上に付与される。金属塩型の触媒で前処理しておくことは、滲み防止の点からも好ましい。また、良好なインク特性を得るために湿潤剤（主に多価アルコール類、グリコールエーテル類など）、物性調整剤（粘度、pH、表面張力、電導度等）、防腐剤、殺菌剤、キレート化剤などを添加することも好ましい。

10 架橋反応は、インクジェット染料後、風乾するだけでも起こるが、加熱処理により反応させるのが好ましい。より好ましくは130~170℃で1~5分間ベーキング、あるいは飽和水蒸気下100℃で1~10分間処理することにより強靱かつ風合い変化の少ない架橋バインダー皮膜が形成される。また、インクジェット染料後、乾燥することなく水分の存在下でスチーミングをしたり、マイクロ波や電子線照射により架橋させることにより、強靱かつ風合い変化の極めて少ない架橋バインダー皮膜を形成することができる。

20 滲み防止効果に優れ、シャープな図柄を得るために、被記録材を金属塩または／およびカチオン化合物で前処理を行なうことが好ましい。これら化合物は、アニオン性の水溶性又は水分散性ポリエステルもしくはポリアミドとコンプレックスを形成し、インクの滲みをさまたげるものである。金属塩としては、特に限定されるものではないが、2価以上の水溶性金属塩が好ましく、具体例としてはZn、Mg、Ca、Ba、Al等のハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩等がある。特にBa、Caのハロゲン化物が好ましい。カチオン化合物は、アミン塩、4級アンモニウム塩、それらのポリマーから選択される。具体的には、アミン塩として、高級アルキルアミン塩、脂肪酸と低級アミンより得られるアミド型アミン塩など、4級アンモニウム塩としては、アミンの4級化反応によつて得られるものなどがある。これらがポリマー中に含まれたものとしては、主鎖中に含まれたもの、側鎖にペンダントされたものなどがあげられる。好ましいカチオン系化合物前処理剤としてはポリアミン類、ポリアンモニウム塩類である。前処理剤は水溶性のものが好ましく、単独でも複数を併用してもよい。付与量は被記録材上でのインクの滲みの程度によつて決定されるが、通常被記録材の重量に対して0.1~10%の範囲である。前処理剤の種類、付与量により滲みを任意にコントロールすることができる。付与法は特に限定されるものではなく、浸漬法、コーティング法、スプレー法、インクジェット法などにより、架橋剤、触媒などとも付与することができる。

(実施例)

実施例で本発明の効果をさらに詳細に説明する。

実施例 1

下記に示す布帛(1)、インク組成(2)、インクジェット条件(3)で染色した。

(1) 布帛

ポリエステル65/綿35から成る混紡織物(組織ポプリン)を用い、下記薬剤で前処理した。

1-a: 未処理

1-b: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20g/■ + 触媒⁽¹⁾ 1g/■ 前処理

1-c: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50g/■ + 触媒 1g/■ 前処理

1-d: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50g/■ + 触媒 1g/■ 前処理

1-e: カチオン化合物⁽²⁾ 50g/■ + 触媒 1g/■ 前処理

理

(1) Sumitex acclerafor ACX 住友化学(株)

(2) ケミスタット6300H 三洋化成(株)

パッド(ピツクアップ70%) - 乾燥(100℃、2分)した。

(2) インク組成

	インクA	インクB
顔料 ⁽¹⁾	10wt%	10wt%
水溶性ポリエステル ⁽²⁾	10	10
メラミン樹脂 ⁽³⁾	1.5	-
エポキシ樹脂 ⁽⁴⁾	-	2
1,3-ブタンジオール	20	20
イオン交換水	58.5	58
計	100	100

(1) Dexcel Blue H2R

大日本インキ(株)

(2) テレフタル酸

50mol%

イソフタル酸

30mol%

5-ソジウムイソフタレート

20mol%

エイレングリコールからのポリエステル

100mol%

(3) Sumitex Resin M-3 (住友化学(株))

(メチル化トリメチロールメラミン)

30

(4) デナコールEx313 (長瀬産業(株))

(グリセロールルージおよびトリグリシジルエーテル)

インクは調整後、5μフィルターで■過し、減圧で脱気して用いた。

(3) インクジェット条件

インクジェット方式: オンデマンド型

ノズル径75(μ)

ノズル-布帛間距離: 1(mm)

10 印画電圧: 50(V)

解像度: 8ドット/mm

上記条件でインク付与後、150℃で3分間ベーキングによる架橋を行なった。滲みの測定は、ドット径を顕微鏡で測定し、長径を求めた。結果を第1表に示した。第1

15 表からも明らかのように、本発明の前処理布帛を被記録材として用いると、滲み防止効果に優れ、風合い変化が少なく柔軟であることがわかる。

特に比較例と顕著な差が認められるのは、風合いであり、比較例の様にドット径が大きい(滲みが大きい)

20 と、繊維表面全体に樹脂がおおい、風合いは著しく硬化する。一方、本発明法の様にドット径が小さく、滲みが小さくなると、ドット状で繊維表面に付着するため、組織全体を固定させることがなく、織物として自由度があり、風合いが著しく柔軟となる。

第 1 表

	インク		インクA						
			摩擦堅牢度 ⁽¹⁾		洗濯堅牢度 ⁽²⁾			ドット径 ⁽⁴⁾ (μ)	風あい ⁽³⁾
	染色堅牢度		乾	湿	変退色	汚染	色おち		
比較例	布帛 1-a) 未処理布		3-4級	2-3級	5級	5級	4-5級	430 μm	86mm
本発明法	1-b) CaCl_2 20g/ℓ	触媒 1g/ℓ	3-4	3	5	5	4-5	350	56
	1-c) CaCl_2 50g/ℓ		3-4	3	5	5	4-5	310	52
	1-d) BaCl_2 50g/ℓ		3-4	2-3	5	5	4	130	46
	1-e) ケミスタット6300H 50g/ℓ		3-4	3	4-5	5	4-5	300	64

	インク 染色堅牢度		インクB							
			摩擦堅牢度		洗濯堅牢度			ドット径 ^① (μ)	風あい	
布帛			乾	湿	変退色	汚染	色おち			
比較例	1-a) 未処理布		3級	2級	5級	5級	4-5級	450 μm	72mm	
本発明法	1-b) CaCl ₂ 20g/ℓ		触媒 1g/ℓ	3	2-3	5	5	4-5	380	56
	1-c) CaCl ₂ 50g/ℓ			3-4	2-3	4-5	5	4-5	340	52
	1-d) BaCl ₂ 50g/ℓ			3	2-3	4-5	4	4-5	410	62
	1-e) ケミスタット6300H 50g/ℓ			3	2-3	4-5	5	4-5	320	54

- 1) JIS-L-0849
- 2) JIS-L-0844
- 3) JIS-L-9096(剛軟度 数字の小さいほど柔軟であることを示す。未染色布帛45mm)
- 4) ドット径(μ) 顕微鏡観察より1滴のドット径の長径を求めた

実施例 2

布帛がポリエステルフィラメント織物(組織パレス)および綿ブロードが異なる以外は、実施例 1 と同様なインク組成(インク B)、および布帛の前処理(1-d)を行ない、同様な方法でインクジェット染色を行なった。染色堅牢度、ドット径、発色性を各々測定し、結果を第

2 表に示した。

本発明法のインクを用いたものは、いずれの布帛も染色堅牢度は良好であり、耐久性のある被膜形成ができている。また金属塩で前処理された布帛は発色性や滲み防止が優れ、風合いが柔軟であり、特に好ましい方法である。

第 2 表

インクB

布帛	ポリエステル(パレス織物)								綿(ブロード織物)							
	摩擦		洗濯			発色性 (L値)	ドット径 (μ)	風合い (mm)	摩擦		洗濯			発色性 (L値)	ドット径 (μ)	風合い (mm)
	乾	湿	変退色	汚染	色落ち				乾	湿	変退色	汚染	色落ち			
未処理	4-5	4-5	5	5	4-5	37.6	760	(22) 41	4	3	5	5	4-5	42.8	400	(49) 72
前処理布	4-5	4-5	5	5	4-5	35.5	490	31	4	3	5	5	4-5	39.7	300	60

()内の数値は染色されていない布帛の風合いの値を示す。

- 1) 発色性はデジタル色差計でL値を求めた(数値が小さいほど濃染されていることを示す)

実施例 3

下記に示す布帛およびインク組成を用い、実施例 1 と同様な方法でインクジェット染色を行なった。

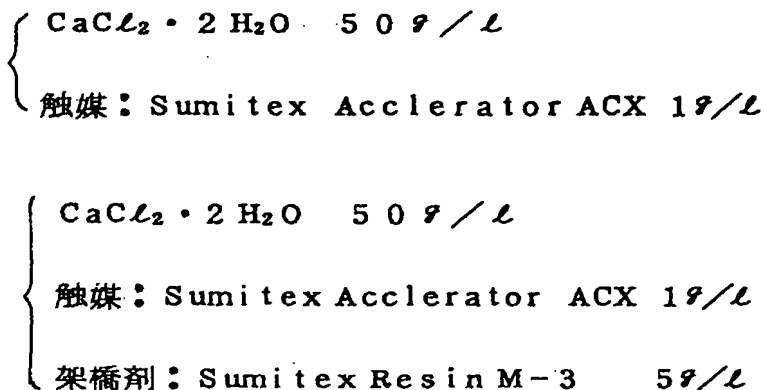
- (1) 布帛 (ポリエステル65/綿35混のブロード織

物)

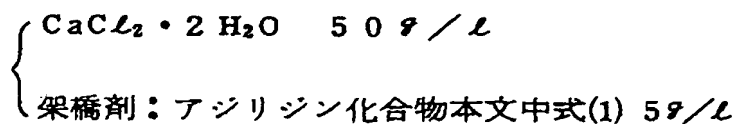
2-a 未処理(前処理無し)

2-b 前処理

2-c 前処理



2-d 前処理



(2) インク組成

	インクC	インクD
顔料（実施例1）	10	10
水分散性ポリエステル ⁽¹⁾	40	40
メラミン樹脂	—	1.5
1,3ブタンジオール	20	20
イオン交換水	30	28.5
計	100	100

(1) Eastman WD size (固形分25%) イーストマン社製


同様な方法で染色堅牢度、発色性、ドット径、風合いを測定し、結果を第3表に示した。

本発明法の布帛に架橋剤を前処理せしめた（2-c、2-dのおよびインクに架橋剤を添加せしめた（インクD））のは、架橋剤を添加しないものに（インクC）に較し堅牢度が優れ、皮膜の耐久性がよいことが認められる。また布帛が架橋剤と金属塩の両者が混合されたものは、ドット径も小さく滲み防止された繊維な図柄が得られた。

第3表

	イ ン ク C						イ ン ク D					
	摩滅堅牢度			洗濯堅牢度			摩滅堅牢度			洗濯堅牢度		
	乾	浸	擦	変退色	汚染	色あらし	1) 発色性 (L値)	ドット径 (μ)	風合い (mm)	乾	擦	変退色
2-a) 未処理布	3	1-2	級	1	4-5	1-2	40.1	480	65	3	2-3	5
2-b) CaCl ₂ 50g/L 触媒 1g/L	3	2	級	1	4-5	2	38.1	360	53	3-4	3	5
2-c) CaCl ₂ 50g/L 触媒 1g/L SumitexResin M-3 5g/L	3-4	3	級	5	5	4-5	38.0	355	55			
2-d) CaCl ₂ 50g/L アジリジン化合物(1) 5g/L	3-4	3	級	5	5	4-5	38.5	360	57			

1) L値測定による。値が小さいほど濃色であることを示す。

 本発明を示す

(発明の効果)
本発明は従来の顔料プリントの欠点である皮膜の耐久性を改善し、同時にインクジェット染色の問題点である滲

みをも改善したものであり、耐久性のある解明かつ微細な図柄が付与できるため、工業的な価値は非常に大きい。